

しかし、これら重合性樹脂に充填剤を配合した組成物は、硬化時にその体積が減少するため、平板状以外の三次元形状物を成形した場合に割れやクラックが生じ易く、また成型が困難になる等の問題点を有していた。

一方、硬化時の収縮を低減する方法として、ラジカル重合性樹脂に熱可塑性樹脂を予め混合した樹脂組成物を使用し、硬化時に熱可塑性樹脂を相分離あるいは発泡させて低収縮化する手法は既に公知である。しかしながら、この方法で重合性樹脂を低収縮化した場合は、得られた硬化物の外観が不透明に白濁し、透明感を有する大理石調の風合が損なわれ、また耐汚染性が悪くなるという問題点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、このような問題点を解消するものである。

したがって、本発明の目的は、透明感を有する大理石調外観の物品が得られ且つ複雑な三次元形

状物を成形する際にも硬化時に割れやクラックの生じない成形性にすぐれた樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明者らは、このような問題点を解決するために種々検討した結果、特定の組成においてラジカル重合による硬化とエポキシ基の開環による重合とを併用することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、ラジカル重合性単量体(A)、該単量体(A)に溶解もしくは分散する熱可塑性樹脂(B)、エポキシ樹脂(C)、多官能カルボン酸及び/またはその無水物(D)および無機質充填剤(E)からなり、それら成分の配合割合がラジカル重合性単量体(A) 100重量部に対して熱可塑性樹脂(B) 5~75重量部、エポキシ樹脂(C) 10~100重量部および無機質充填剤(E) 100~1000重量部の範囲で且つエポキシ樹脂(C) 1当量に対して多官能カルボン酸及び/ま

たはその無水物(D) 0.5~4.0当量(但し酸無水物基は2官能と考える。)の範囲である人工大理石用樹脂組成物に関するものである。

本発明に用いられるラジカル重合性単量体(A)とは、常温で液状の単官能ラジカル重合性単量体または単官能ラジカル重合性単量体と多官能(メタ)アクリレートとの混合物である。

単官能ラジカル重合性単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸;メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル;スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

また、多官能(メタ)アクリレートとは、一分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をいい、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ

(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

ラジカル重合性単量体(A)における単官能ラジカル重合性単量体と多官能(メタ)アクリレートとの混合割合は、単官能ラジカル重合性単量体 100重量部に対し多官能(メタ)アクリレート 0~400重量部の範囲であることが望ましい。多官能(メタ)アクリレートが400重量部を超える多量とした場合は、得られる樹脂組成物の硬化時の収縮が大きくなりがちで、硬化物に割れやクラックを生じ易くなり望ましくない。中でも、ラジカル重合性単量体(A)として、単官能ラジカル重合性単量体 100重量部に多官能(メタ)アクリレートを5~80重量部の割合で混合したものを使用すれば、得られる樹脂組成物の硬化時の硬度上昇が早く、脱型に至るまでの時間を短縮す

⑫ 公開特許公報(A)

平1-230625

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)9月14日
 C 08 G 59/42 NHY 7602-4 J
 59/40 NKE 7602-4 J
 C 08 L 63/00 NKU 7602-4 J 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭発明の名称 人工大理石用樹脂組成物

⑰特 願 昭63-185574

⑱出 願 昭63(1988)7月27日

優先権主張 ⑳昭62(1987)11月26日㉑日本(JP)㉒特願 昭62-296046

㉓発 明 者 湯 川 伸 彦 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
 社ポリマー加工研究所内

㉔発 明 者 橋 本 輝 国 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
 社ポリマー加工研究所内

㉕出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
 会社

明 細 書

1. 発明の名称

人工大理石用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. ラジカル重合性単量体(A)、該単量体(A)に溶解もしくは分散する熱可塑性樹脂(B)、エポキシ樹脂(C)、多官能カルボン酸及び／またはその無水物(D)および無機質充填剤(E)からなり、それら成分の配合割合がラジカル重合性単量体(A)100重量部に対して熱可塑性樹脂(B)5～75重量部、エポキシ樹脂(C)10～100重量部および無機質充填剤(E)100～1000重量部の範囲で且つエポキシ樹脂(C)1当量に対して多官能カルボン酸及び／またはその無水物(D)0.5～4.0当量(但し酸無水物基は2官能と考える。)の範囲である人工大理石用樹脂組成物。

2. 熱可塑性樹脂(B)はポリスチレンおよび／またはポリメチルメタクリレートである請求項1記載の人工大理石用樹脂組成物。

3. 無機質充填剤(E)は金属酸化物の水和物である請求項1記載の人工大理石用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、洗面台、浴槽等の住宅機器や装飾品等に好適に用いられる大理石調外観の硬化物を与え且つ優れた成形性を有する樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来より不飽和ポリエステル樹脂やアクリルシラップ等のラジカル重合性樹脂に各種の充填剤を混合し成形硬化することにより、大理石調の外観を有する物品を製造することが行われている。

ることができるので望ましい。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂(B)とは、ラジカル重合性単量体(A)に溶解もしくは分散する熱可塑性樹脂であり、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-酢酸ビニル系ポリマー、ポリ酢酸ビニル、飽和ポリエステル、ポリブタンジエンやイソプレン系ポリマー等を挙げることができる。中でも、ポリスチレンおよび/またはポリメチルメタクリレートを使用した場合は、透明性の高い良好な外観を有する硬化物が得られるので好ましい。

熱可塑性樹脂(B)の使用量は、硬化時に発泡あるいは腐分離して外観が不透明に白濁しない範囲で使用する必要がある。使用する熱可塑性樹脂(B)とラジカル重合性単量体(A)との相溶性を考慮して定められ、ラジカル重合性単量体(A)100重量部に対して5~75重量部の範囲で用いる。熱可塑性樹脂(B)の使用量が5重量部未満の少量では、得られる樹脂組成物の硬化時の収縮が大きくなりがちで、硬化物に割れやクラックを

10重量部未満の少量では、得られる樹脂組成物の硬化時の収縮が大きくなりがちで望ましくない。逆に100重量部を超える多量とした場合は、樹脂組成物を硬化時の硬度上昇が遅く、硬化物を脱型するに至るまでの時間が長くなりがちで望ましくない。

本発明に用いられる多官能カルボン酸及び/またはその無水物(D)（以下、単にカルボン酸化合物(D)という。）とは、一分子中に2個以上のカルボン酸を有する化合物及び/またはその無水物であり、エポキシ樹脂(C)の硬化剤として作用するものである。このようなカルボン酸化合物(D)としては、例えばマレイン酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸等の酸及びその無水物を挙げることができ、またポリ(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有ポリマーを採用することもできる。

カルボン酸化合物(D)の使用量は、エポキシ樹脂(C)1当量に対して0.5~4.0当量（但し酸無水物基は2官能と考える。）の範囲である。カル

生じ易くなり望ましくない。逆に75重量部を超える多量とした場合は、硬化物の外観が不透明に白濁して大理石調の物品が得られず、また硬化物の耐熱性が低下しがちであり望ましくない。

本発明に用いられるエポキシ樹脂(C)は、一分子中に2個以上のエポキシ基を有する分子量150以上の化合物であり、例えばビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族系エポキシ樹脂等を挙げることができ、これらのエポキシ樹脂を単独あるいは2つ以上を混合して用いることができる。

また、このようなエポキシ樹脂(C)に、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド等の反応性希釈剤を併用することも可能である。

エポキシ樹脂(C)の使用量は、ラジカル重合性単量体(A)100重量部に対して10~100重量部の範囲である。エポキシ樹脂(C)の使用量が

ボン酸化合物(D)の使用量が0.5当量未満の少量である場合は、最終的に得られる硬化物にクラックや割れが発生しやすく、また耐熱性等の物性が損なわれがちであり、望ましくない。逆に4.0当量を超える多量とした場合は、硬化物の耐水性や耐候性が低下するので望ましくない。

なお、使用する熱可塑性樹脂(B)がエポキシ樹脂(C)と反応する2個以上のカルボキシル基を有しているものである場合は、これらのカルボキシル基含有熱可塑性樹脂の当量もカルボン酸化合物(D)の当量として合算する必要がある。

また、エポキシ樹脂(C)とカルボン酸化合物(D)の反応を促進する目的で、少量の三級アミン、ホウ酸エステル、ルイス酸有機金属化合物等の促進剤を添加することも可能である。

本発明に用いられる無機質充填剤(E)は、一般に充填剤として従来より当業界で用いられている無機質の粉体であり、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、アルミナ、石英、ケイ酸カルシウムや、水酸化アルミニウム・水酸化マグ

ネシウム・水酸化カルシウムなどの金属酸化物の水和物等を挙げることができる。

これらの無機質充填剤(E)の中でも、金属酸化物の水和物を用いた場合は、難燃性と透明性のある美麗な大理石調硬化物が得られ易く望ましい。

無機質充填剤(E)の使用量は、ラジカル重合性単量体(A)100重量部に対して100~1000重量部の範囲である。無機質充填剤(E)の使用量が100重量部未満の少量では、硬化物の耐熱性が低下し、また大理石調の重厚な質感が得られない。逆に1000重量部を超える多量とした場合は、樹脂組成物が高粘性となり成形硬化時の作業性に問題が生じるので望ましくない。

本発明の樹脂組成物を得るに際して、これら成分の混合順序は特に制限なく、例えばラジカル重合性単量体(A)に熱可塑性樹脂(B)、エポキシ樹脂(C)およびカルボン酸化合物(D)を添加して得た混合液に、強力攪拌下に無機質充填剤(E)を添加して分散させる方法などがある。

無機質充填剤(E)を分散する際にカップリング

剤を用いると、成形硬化して得られた硬化物の耐水性が向上するので好ましい。このようなカップリング剤の例としては、アーマタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ア－グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、イソプロビルトリイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリ(ドデシルベンゼンスルフォニル)チタネート等を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物を硬化するには、一般にラジカル重合に用いられる硬化剤が使用できる。このような硬化剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等のパーオキサイド類が好適に使用できる。また、促進剤として有機金属の塩類や有機アミン等を併用することも可能である。

次に、本発明の樹脂組成物を用いて大理石調硬化物を得る方法を具体的に説明する。例えばラジカル重合性単量体(A)、熱可塑性樹脂(B)、エポ

キシ樹脂(C)およびカルボン酸化合物(D)からなる混合物に無機質充填剤(E)をよく分散して得た本発明の樹脂組成物にラジカル重合用硬化剤を添加した後、これを型内で50~80℃の温度に加熱して、ラジカル重合反応により硬化する。その後、型より取り出して150℃程度に加熱して、樹脂組成物中に含有されるエポキシ樹脂(C)とカルボン酸化合物(D)を反応せしめることにより、最終的な目的物である大理石調外観の成形物を得ることができる。この際、ラジカル重合反応が完了した段階ではエポキシ樹脂(C)とカルボン酸化合物(D)との反応は十分に進行しておらず、そのため硬化物は柔軟性に富む軟質の状態であり、ラジカル重合反応に伴う硬化収縮による割れやクラック等を防止することができる。また、型より取り出して昇温してエポキシ樹脂(C)とカルボン酸化合物(D)を反応せしめることにより、良好な物性を有する硬化物を得ることができる。

(発明の効果)

本発明の人工大理石用樹脂組成物は、硬化時の収縮に伴う割れやクラックの問題を排除することができるので、複雑な三次元形状物でも容易に成形することができる。また、硬化時に発泡や層分離を起こさないため、透明感のある大理石調外観を有し、しかも耐汚染性に優れた硬化物を得ることができる。

したがって、本発明の樹脂組成物によれば、洗面台・浴槽等の美観の要求される三次元形状物を効率よく製造することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお例中の部は重量部である。

実施例 1

スチレン40部およびトリメチロールプロパントリアクリレート10部の混合液にポリスチレン(昭和電工御製、エスブライトT-2ピース)

25部を溶解せしめた後、ビスフェノールA系エポキシ樹脂（チバガイギー社製、アラルダイトGY-250、エポキシ当量185）21部および無水マレイン酸4部を添加して均一に混合し、その後水酸化アルミニウム（昭和電工陶製、ハイジライトH-320）200部を添加混合して、本発明の樹脂組成物(1)を得た。

この樹脂組成物(1)にラジカル重合用硬化剤（化薬ヌーリー社製、カヤエステル0）1部を添加混合し、これを半球状で厚さ10mmの硬化物が得られる模様に分割できる型に流し込み、70℃で2時間放置してラジカル重合せしめた。その後硬化物を取り出したところ、割れやクラックは無く、良好な外観を有していた。この硬化物を150℃の空気浴中に2時間放置してエポキシ樹脂の硬化反応を行ったところ、半透明の大理石調外観を有する半球状硬化物が得られた。

実施例 2～5

第1表に示した各成分を用いる以外は実施例1

と同様の操作を行って、本発明の樹脂組成物(2)～(5)を得た。

得られた樹脂組成物(2)～(5)のそれぞれを用いて、実施例1と同様にしてラジカル重合およびエポキシ樹脂の硬化反応を行ったところ、いずれも半透明の大理石調外観を有する半球状硬化物が得られた。また、それぞれの硬化物の表面を観察したところ、割れやクラックの発生は全く認められなかった。

比較例 1

第1表に示したようなエポキシ樹脂(C)およびカルボン酸化合物(D)を配合しない組成で、比較用の樹脂組成物(1)を得た。

得られた比較用樹脂組成物(1)を用いて、実施例1と同様にして成形硬化したところ、得られた半球状硬化物の表面には多数の割れやクラックが発生しており、表面白化のため不透明な白色硬化物しか得られなかった。

第 1 表

	得られた 樹脂組成物	樹脂組成物の組成（重量部）				
		ラジカル重合性単量体 (A)	熱可塑性樹脂 (B)	エポキシ樹脂 (C)	カルボン酸化合物 (D)	無機質充填剤 (E)
実施例1	樹脂組成物 (1)	スチレン 40 トリメチロールプロパン トリアクリレート 10	ポリスチレン 25 (注1)	ビスフェノールA系 21 エポキシ樹脂 (注2)	無水マレイン酸 4	水酸化アルミニウム (注3) 200
" 2	" (2)	スチレン 50 トリメチロールプロパン トリメタクリレート 5	ポリメチルメタ クリレート 10 (注4)	ビスフェノール 27.5 A系エポキシ樹脂 (注2)	無水マレイン酸 7.5	水酸化アルミニウム (注5) 250
" 3	" (3)	スチレン 20 メチルメタクリレート 20 トリメチロールプロパン トリアクリレート 10	ポリスチレン 20 (注1)	脂環式エポキシ樹脂 25 (注6)	無水マレイン酸 5	水酸化マグネシウム (注7) 150
" 4	" (4)	スチレン 40 エチレングリコールジメ タクリレート 10	ポリメチルメタ クリレート 5 (注4)	ビスフェノールF系 35 エポキシ樹脂 (注8)	無水フタル酸 10	水酸化マグネシウム (注7) 150
" 5	" (5)	メチルメタクリレート 50 エチレングリコールジメ タクリレート 5	ポリメチルメタ クリレート 10 (注4)	ビスフェノールA系 20 エポキシ樹脂 (注2) 脂環式エポキシ樹脂 5 (注9)	無水フタル酸 10	水酸化アルミニウム (注3) 100
比較例1	比較用 樹脂組成物(1)	スチレン 40 トリメチロールプロパン トリアクリレート 10	ポリスチレン 25 (注1)	—————	—————	水酸化アルミニウム (注3) 200

- (注1) 昭和電工陶製 エスブライト T-2ピース
 (注2) チバガイギー社製 アラルダイト GY-250、エポキシ当量185
 (注3) 昭和電工陶製 ハイジライト H-320
 (注4) 住友化学工業陶製 スミベックス B(LG)
 (注5) 昭和電工陶製 ハイジライト H-341
 (注6) チバガイギー社製 アラルダイト CY-179、エポキシ当量138
 (注7) タデホ化学陶製 マグスター #10
 (注8) チバガイギー社製 アラルダイト XPY306、エポキシ当量165
 (注9) チッソ陶製 チッソノックス 206、エポキシ当量74

実施例 6

第2表に示した各成分を用いる以外は実施例1と同様の操作を行って、本発明の樹脂組成物(6)を得た。

得られた樹脂組成物(6)を用いて、実施例1と同様にしてラジカル重合およびエポキシ樹脂の硬化反応を行ったところ、半透明の大理石調外観を有する半球状硬化物が得られた。また、硬化物の表面を観察したところ、割れやクラックの発生は全く認められなかった。

第 2 表

	得られた 樹脂組成物	樹脂組成物の組成 (重量部)				
		ラジカル重合性単量体 (A)	熱可塑性樹脂 (B)	エポキシ樹脂 (C)	カルボン酸化合物 (D)	無機質充填剤 (E)
実施例6	樹脂組成物 (6)	スチレン 30 トリメチロールプロパン 10 トリアクリレート	ポリスチレン 15 (注1)	ビスフェノールA系 25 エポキシ樹脂 (注2)	無水マレイン酸 20	水酸化アルミニウム (注3) 250

(注1) 昭和電工機製 エスブライト T-2ピース

(注2) チバガイギー社製 アラルダイト GY-250、エポキシ当量185

(注3) 昭和電工機製 ハイジライト H-320